



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

REC'D 20 OCT 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03021877.0

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:  
Application no.: 03021877.0  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 27.09.03  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Aluminal Oberflächentechnik GmbH & Co. KG  
Auf der Heide  
56424 Staudt  
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Elektrolyt für die Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

C25D/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PT RO SE SI SK TR LI

27. Sep. 2003

## **Elektrolyt für die Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungen**

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungen enthaltend mindestens eine aluminiumorganische Komplexverbindung und eine Magnesium-Alkylverbindung.

5 Weitere Gegenstände der Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung des Elektrolyten, ein Beschichtungsverfahren, die Verwendung des Elektrolyten und ein Elektrolyse-Kit.

[0002] Magnesium-aluminiumorganische Komplexverbindungen werden seit kurzem zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungen  
10 verwendet. Dies wird in der WO 00/32847 A1 beschrieben. Das Interesse an elektrolytischen Beschichtungen von Metallwerkstücken mit Aluminium-Magnesium-Legierungen hat wegen des hervorragenden Korrosionsschutzes durch die Aluminium-Magnesium-Schichten und deren ökologische Unbedenklichkeit stark zugenommen. Deshalb hat die galvanische Beschichtung mit magnesium-  
15 aluminiumorganischen Elektrolyten, die bei Temperaturen im Bereich von 60 – 150 °C in geschlossenen Systemen erfolgt, große technische Bedeutung erlangt.

[0003] In der WO 00/32847 A1 wurden als besonders geeignete Elektrolyte Komplexverbindungen des allgemeinen Typs  $\text{MAIR}_4$  und Mischungen davon in Kombination mit Aluminium-Alkylen  $\text{AlR}_3$  vorgeschlagen. Diese werden in Form  
20 ihrer Lösungen in flüssigen, aromatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt. M kann dabei ein Alkalimetall wie Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium sein, R sind Alkylreste mit vorzugsweise einem, zwei oder vier Kohlenstoff-Atomen.

[0004] Die Anwendung dieser Elektrolytsysteme weist jedoch entscheidende Nachteile auf. Die bisher bekannten Systeme zeichnen sich dadurch aus, dass  
25 die benötigten magnesium-organischen Komplexverbindungen zunächst im Elektrolyt nicht verfügbar sind und erst bei Einsatz des Elektrolyten in-situ elektrochemisch aufwendig erzeugt werden müssen. So enthalten einsatzfertige Startmi-

schungen ausschließlich organische Aluminiumverbindungen jedoch keine Magnesiumverbindungen. Typische Zusammensetzungen von solchen Startmischungen enthalten beispielsweise molare Verhältnisse von 1:0,1 bis 0,1: 1  $M^1AlR_4$  zu  $M^2AlR_4$ , wobei  $M^1$  ungleich  $M^2$  mit Na, K, Rb, Cs, insbesondere Na, K ist. Die molaren Verhältnisse aller Komponenten betragen  $AlR_3$  zu ( $M^1AlR_4 + M^2AlR_4$ ): aromatischer Kohlenwasserstoff = 1:0,1:1 bis 1:2:10, insbesondere 1:1:3 bis 1:1:5.

[0005] Bei diesen Elektrolyten wird in den zur Beschichtung geeigneten Elektrolyse-Zellen zunächst der oben angegebene magnesiumfreie Startelektrolyt eingefüllt. Daraufhin wird durch Anlegen eines Stroms mittels separater Aluminium- und Magnesium-Anoden oder einer Aluminium-Magnesium-Mischelektrode der benötigte organische Magnesium-Komplex in-situ elektrochemisch erzeugt, bis die zur Beschichtung notwendige Konzentration an Magnesium-Komplex im Elektrolyten erreicht wird.

[0006] Darüber hinaus tritt bis zu diesem Zeitpunkt, also dem Erreichen der notwendigen Konzentration an Magnesium-Komplex, bereits eine Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Schichten im System auf, die unerwünscht ist, da sie falsche Zusammensetzungen von Al und Mg besitzt. Daher ist es notwendig, Dummybleche zum Auffangen der abgeschiedenen Aluminium-Magnesium-Schichten im System anzubringen. Diese Abscheidungen auf Dummyblechen erfolgen, bis die benötigte Konzentration an Aluminium-Magnesium-Komplexen erreicht wird. Danach werden die Dummybleche entfernt und die gewünschten Schichten mit der gewünschten Aluminium-Magnesium-Zusammensetzung, wie beispielsweise Al:Mg=75:25 mol-%, auf dem Substrat abgeschieden. Die Dummybleche müssen entweder verworfen oder für den weiteren Einsatz aufwändig gereinigt werden.

[0007] Aus der oben angegebenen Beschreibung ist ohne Weiteres ersichtlich, dass dieses Verfahren sehr aufwendig ist und eine lange Vorlaufzeit benötigt, bis die entsprechenden gewünschten Aluminium-Magnesium-Konzentrationen erhalten werden. Weiterhin tritt als zusätzlicher Arbeitsschritt die Montage, Demontage

und Reinigung der verwendeten Dummybleche hinzu. Die in der WO 00/32847 A1 als besonders wirkungsvoll identifizierten Elektrolytlösungen können daher nur über die oben beschriebene elektrochemische Erzeugung von magnesiumorganischen Komplexen in einer der eigentlichen Beschichtung vorangehenden  
5 Konditionierungsphase mit all den oben angegebenen Nachteilen eingesetzt werden.

[0008] Es ist weiterhin aus dem Stand der Technik der WO 00/32847 A1 bekannt, eine entsprechende Magnesiumverbindung direkt dem Elektrolyt zuzugeben, um die oben angegebene Konditionierungsphase entfallen lassen zu  
10 können. Hierbei wird ein Magnesium-Aluminium-Alkylkomplex  $\text{Mg}[\text{Al}(\text{Et})_4]_2$  im Elektrolyt eingesetzt. Der Nachteil dieses Verfahrens ist es, dass es zwar im Labormaßstab durchführbar ist aber großtechnisch nicht durchzuführen ist, weil dieser Komplex nicht technisch verfügbar ist und nur sehr aufwendig und teuer herzustellen ist.

15 [0009] Ein entsprechender Elektrolyt für ein großtechnisches Verfahren zur Beschichtung von Substraten mit Al-Mg-Legierungen, dass wirtschaftlich und effektiv durchgeführt werden kann, ist bisher nicht bekannt. Die Weiterentwicklung von Elektrolyten zur galvanischen Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungen ist von großer technischer Bedeutung und von hohem ökonomischen  
20 und ökologischen Interesse.

[0010] Die technische Aufgabe der Erfindung ist es daher, einen Elektrolyten zur Verfügung zu stellen, der möglichst einfach, effizient und kostengünstig hergestellt werden kann, der eine kommerzielle Einführung des Aluminium-Magnesium-Beschichtungsverfahrens ermöglicht und die oben genannte Konditionierungsphase zur Bildung von organischen Mg-Komplexen nicht mehr notwendig  
25 macht.

[0011] Diese technische Aufgabe wird gelöst durch einen Elektrolyten zur galvanischen Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungen, enthaltend

mindestens eine aluminium-organische Komplexverbindung der Formel  $MAIR_4$  oder Mischungen davon und einer Magnesium-Alkylverbindung, wobei M Natrium, Kalium, Rubidium oder Cäsium bedeuten und R eine  $C_1$ - $C_{10}$  Alkylgruppe, vorzugsweise eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe bedeuten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält der Elektrolyt zusätzlich eine Aluminiumtrialkyl-Verbindung.

[0012] Es ist besonders bevorzugt, einen Elektrolyten einzusetzen, der  $AIR_3$ ,  $M^1AIR_4$ ,  $M^2AIR_4$  und  $Mg(R^1)_x(R^2)_y$  enthält, wobei  $M^1$  und  $M^2$  ungleich sind und Na, K, Rb oder Cs bedeuten, R eine  $C_1$  bis  $C_{10}$  Alkylgruppe, vorzugsweise  $C_1$  bis  $C_4$  Alkylgruppe bedeutet,  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander eine  $C_1$  bis  $C_{20}$ , vorzugsweise eine  $C_2$  bis  $C_{10}$  Alkylgruppe bedeuten und  $x = 0$  bis 2 ist und  $y = 0$  bis 2 ist und  $x + y = 2$  ist.

[0013] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass der erfindungsgemäße Elektrolyt zur Beschichtung von Werkstoffen mit Aluminium-Magnesium-Legierungen eingesetzt werden kann, ohne dass die in-situ-Erzeugung von magnesium-organischen Komplexen in einer zeit- und kostenintensiven Konditionierungsphase vor dem eigentlichen Beschichtungsprozess notwendig ist.

[0014] In bevorzugter Weise ist die Magnesium-Alkylverbindung in einer Menge von 0,01 bis 10 mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 mol-% bezogen auf den Aluminiumkomplex im Elektrolyten enthalten. Besonders bevorzugte Magnesium-Alkylverbindungen, die im Elektrolyten eingesetzt werden, sind ausgewählt aus der Gruppe  $MgButyl_{1,5}Octyl_{0,5}$ ,  $MgButyl_{1,0}Ethyl_{1,0}$ ,  $Mgsec-Bu_{1,0}nButyl_{1,0}$  oder Gemische derselben.

[0015] Die aluminium-organische Komplexverbindung und die Magnesium-Alkylverbindung können bevorzugt in einem organischen Lösungsmittel vorliegen. Das organische Lösungsmittel ist besonders bevorzugt ein aromatisches Lösungsmittel, wobei hier Lösungsmittel wie Benzol, Toluol oder Xylol oder Gemische derselben verwendet werden können.

[0016] Die genannten Magnesium-Alkylverbindungen haben den Vorteil, dass sie industriell zugänglich sind und einfach und kostengünstig hergestellt werden können im Vergleich zu den oben genannten Magnesium-Aluminium-Ethyl-Komplexen  $\text{Mg} [\text{Al}(\text{Et})_4]_2$ . Die Herstellung des Elektrolyten erfolgt gemäß den folgenden Schritten. Zunächst wird die aluminium-organische Komplexverbindung der Formel  $\text{MAIR}_4$  oder eines Gemisches derselben, ggf. in Kombination mit Aluminium-Trialkyl vorgelegt. Es erfolgt dann die Zugabe einer Magnesium-Alkyl-Verbindung wie oben beschrieben. M und R haben dieselbe Bedeutung wie oben beschrieben. Die Zudosierung der Magnesium-Alkyl-Verbindungen bei der Herstellung des Elektrolyten hat den Vorteil, dass die notwendige Konzentration an Magnesium und Aluminium direkt eingestellt werden kann, so dass auf den oben bezeichneten Konditionierungsprozess vollständig verzichtet werden kann. Weiterhin ist es möglich, auch während des Beschichtungsprozesses Magnesium-Alkyl-Verbindungen zuzugeben, um die entsprechende Magnesium-Konzentration, die für die Beschichtung gewünscht und notwendig ist, aufrechtzuerhalten.

[0017] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Magnesium-Alkyl-Verbindung eine gemischte Magnesium-Alkyl-Verbindung der Formel  $\text{Mg} (\text{R}^1)_x (\text{R}^2)_y$ , wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ , vorzugsweise eine  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$  Alkylgruppe bedeuten und  $x=0$  bis 2 ist und  $y=0$  bis 2 ist und  $x+y=2$  ist. Die Magnesium-Alkyl-Verbindungen werden in besonders bevorzugter Ausführungsform in einem Kohlenwasserstoff gelöst zugegeben und die Aluminium-Alkyl-Komplexe werden in einem aromatischen Kohlenwasserstoff gelöst vorgelegt. Der Kohlenwasserstoff für die Aluminium-Verbindung ist ausgewählt aus der Gruppe i-Pentan, n-Pentan, Hexan, n-Hexan, Heptan, n-Heptan, Toluol und Xylol.

[0018] Mit dem erfindungsgemäßen Elektrolyten ist es möglich, in einem Arbeitsgang Aluminium-Magnesium-Schichten unterschiedlicher Konzentrationsabfolgen von Aluminium und Magnesium durch einfache und freie Wahl der Zugabemenge von magnesium-organischen Verbindungen herzustellen. Dabei wird die entsprechende Konzentration an Aluminium-Magnesium über die Zugabemenge

von magnesium-organischen Verbindungen eingestellt. Der erfindungsgemäße Elektrolyt besitzt weiterhin den Vorteil einer guten Leit- und Streufähigkeit.

[0019] Der erfindungsgemäße Elektrolyt gestattet es, mit indifferenten Anoden zu arbeiten, die bei der Beschichtung von geometrisch kompliziert geformten Teilen eingesetzt werden. Indifferente Elektroden sind solche, die sich bei sich  
5 beim Beschichtungsvorgang nicht auflösen, also nicht aus Al oder Mg oder deren Legierungen bestehen. Beim Beschichten mit indifferenten Elektroden müssen daher Mg-organische Verbindungen und Al-organische Verbindungen in die Elektrolytlösung zudosiert werden. Dabei wird die entsprechende Konzentration an A-  
10 luminium-Magnesium über die Zugabemenge von magnesium-organischen Verbindungen und aluminium-organischen Verbindungen eingestellt. Das Arbeiten mit indifferenten Anoden war nach bisherigem Stand der Technik bei der in-situ-Erzeugung von magnesium-organischen Komplexen prinzipiell ausgeschlossen, ebenso die Erzeugung von Schichten verschiedener Aluminium-Magnesium-  
15 Zusammensetzungen in einem Arbeitsgang. Dies ist ebenfalls nach dem oben beschriebenen in-situ-Verfahren mit einem Konditionierungsschritt zur Herstellung der Magnesium-Konzentration im Elektrolyten nicht möglich.

[0020] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Elektrolyse-Kit zur galvanischen Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungen auf elektrisch  
20 leitenden Werkstoffen oder elektrisch leitenden Schichten, enthaltend:

a) die aluminium-organischen oben beschriebenen Komplexverbindungen, bzw. Aluminium-Alkyl-Verbindungen der Ansprüche 1-3 und 1,3,5,6 sowie

b) eine Magnesium-Alkylverbindung gemäß den Ansprüche 1, 3, 5, 6.

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Verbindungen a) und  
25 b) in einem organischen Lösungsmittel gelöst.



[0022] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Beschichtung von elektrisch leitenden Materialien oder Schichten mit Aluminium-Magnesium-Legierungen mit dem Elektrolyten gemäß den Ansprüchen 1 – 9, wobei während der Beschichtungsphase die Magnesium-Alkyl-Verbindung gemäß  
5 den Ansprüchen 1, 3, 5 und 6 in der gewünschten Menge zugesetzt wird, um eine gewünschte Konzentration von Magnesium zu Aluminium zu erhalten, bzw. aufrechtzuerhalten

[0023] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Elektrolyten zur Herstellung von Schichten aus Aluminium-Legierungen auf elektrisch leitenden Werkstoffen oder elektrisch leitenden Schichten.  
10

[0024] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

### Beispiel 1

15 **Einsatz von MgButyl<sub>1,5</sub> Octyl<sub>0,5</sub>, 20%ig in Heptan (Produkt BOMAG® der Fa Crompton)**

[0025] Die gesamte Durchführung der Reaktion erfolgte unter Schutzgas Argon

[0026] 1. Schritt: Die BOMAG®/Heptan-Lösung wurde nach Abkondensation  
20 des Heptans mittels Toluol auf einen Gehalt von 0,32 mmol/g eingestellt.

[0027] 2. Schritt: 55,4 g eines Elektrolyten der folgenden Zusammensetzung: 0,8 K[Al(Et)<sub>4</sub>] + 0,2 Na[Al(Et)<sub>4</sub>] + 1,17 Al(Et)<sub>3</sub> + 3,85 Toluol wurden mit 2,85g BOMAG/Toluol-Lösung versetzt (ca. 1,0mol% bezogen auf Elektrolytformulierung).

[0028] Es wurden ca. 58 g eines Elektrolyten erhalten.

### Beschichtungstest

[0029] Allgemeine Bedingungen:

[0030] Alle Abscheidungsversuche wurden unter Standardbedingungen  
5 durchgeführt. Die Magnesium-Komponente wurde zum Elektrolyten direkt zupipet-  
tiert.

Anodenmateriel: 2 Legierungselektroden AlMg25, 55 x 10 x 5mm

Kathode Sechskantschraube 8.8, M8 x 25

Kathodenvorbehandlung:

10 Entfettung, Entzunderung im Ultraschallbad mit 8%iger HCl, H<sub>2</sub>O-Wäsche, Vaku-  
umtrocknung, ArgonLagerung.

Eintauchtiefe Kathode: komplett

Kathodenrotation: 60U/min

Abstand zur Anode: 10mm

15 Wirksame Kathodenfläche: ca. 10cm<sup>2</sup>

Badbewegung: 2cm Magnet im Glasmantel, 250U/min

Badtemperatur: 94 - 98 °C

[0031] Die Abscheidung wurde mit einer Stromdichte von 0,05A/dm<sup>2</sup> be-  
gonnen. Nach wenigen Minuten ist eine helle Bedeckung auf den zu beschichten-  
20 den Teilen erkennbar. Die Stromdichte wurde allmählich bis auf 3,0A/dm<sup>2</sup> erhöht.  
Die Abscheidung wurde nach einer Strommenge von 1,499mF entsprechend einer  
Schichtdicke von 5µ beendet. Die Schicht ist hell und silbrig.

RF-Analyse der Schicht: 26,79 Gew. % Mg, 73,21 Gew. % Al

**Beispiel 2****Einsatz von MgEthyl<sub>1,0</sub> Butyl<sub>1,0</sub>, 20%ig in Heptan (BEM, Fa AkzoNobel)**

[0032] Die Reaktion erfolgte unter Schutzgas Argon.

5 [0033] 1. Schritt: Die BEM/Heptan-Lösung wurde nach Abkondensation des Heptans mittels Toluol auf einen Gehalt von 0,41 mmol/g eingestellt.

[0034] 2. Schritt: 60,6 g eines Elektrolyten der folgenden Zusammensetzung: 0,8 K[Al(Et)<sub>4</sub>] + 0,2 Na[Al(Et)<sub>4</sub>] + 1,17 Al(Et)<sub>3</sub> + 3,85 Toluol wurden mit 2,0 ml BEM/Toluol-Lösung versetzt (ca 0,9mol% bezogen auf Elektrolytformulierung). Es  
10 wurden ca. 62 g eines Elektrolyten erhalten.

**Beschichtungstest:**

[0035] Die Abscheidungsbedingungen sind wie in Beispiel 1. Die Abscheidung wurde direkt mit einer Stromdichte von 2,0 A/dm<sup>2</sup> begonnen und während der gesamten Elektrolyse nicht verändert. Es erfolgte eine sofortige helle Abscheidung von Al/Mg. Die Abscheidung wurde nach einer Strommenge von 3,38 mF  
15 entsprechend einer Schichtdicke von 11µ beendet. Man erhält eine ausgezeichnete, sehr gleichmäßige, silbrige Schicht. ohne erkennbare Fehlstellen.

RF-Analyse der Schicht: 26,78 % Mg, 73,22 Gew. Al

20

**Beispiel 3****Einsatz von MgEthyl<sub>1,0</sub> Butyl<sub>1,0</sub>, 20%ig in Iso-Pentan (BEM der Fa Albemarle )**

[0036] Die Durchführung der Reaktion erfolgte unter Argon als Schutzgas.

[0037] 1. Schritt: Die BEM/Isopentan-Lösung wird mit einem Gehalt von 1,85 mmol/g Mg-Komponente ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

[0038] 2. Schritt: 70,04 g eines Elektrolyten der folgenden Zusammensetzung  $0,85 \text{ K[Al(Et)}_4] + 0,15 \text{ Na[Al(Et)}_4] + 1,08 \text{ Al (Et)}_3 + 3,15 \text{ Toluol}$  wurden mit 5 0,5g BEM/Isopentan-Lösung versetzt (ca. 0,8mol% bezogen auf Elektrolytformulierung).

### **Beschichtungstest**

[0039] Die Abscheidungsbedingungen sind wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Abscheidung erfolgte bei einer Stromdichte von 1,0 bis 3,0 A/dm<sup>2</sup>. Die Ab- 10 scheidung wurde nach einer Strommenge von 6,8 mF entsprechend einer Schichtdicke von 20 µ beendet. Man erhält eine sehr gleichmäßige, silbrige Schicht.

RF-Analyse der Schicht: 41,4 % Mg, 58,9 % Al

### 15 **Vergleichsbeispiel I**

**Einsatz von Elektrolyten der Fa. Albemarle zur Al-Mg-Abscheidung, jedoch ohne direkten Zusatz von Mg-Alkyl-Lösung (Konditionierungselektrolyt).**

[0040] Es wurden 65,0 g eines Elektrolyten mit folgender Zusammensetzung verwendet:  $0,8 \text{ K[Al(Et)}_4] + 0,2 \text{ Na[Al(Et)}_4] + 1,17 \text{ Al (Et)}_3 + 3,85 \text{ Toluol}$  wurden 20 den zur Al-Mg-Abscheidung mit vorbereitender Konditionierung unter den allgemeinen Bedingungen, wie zuvor beschrieben, jedoch ohne vorherige Zugabe von Mg-Alkyl-Lösung eingesetzt so dass, wie nach bisherigem Stand der Technik notwendig, die Mg-Komplexverbindung in einer Konditionierungsphase erst elektrochemisch erzeugt werden muss, bevor der Elektrolyt einsatzfähig für die Abschei- 25 dung von Al-Mg-Legierungen ist.

[0041] 1. Konditionierungsschritt: Beginnend mit einer Startstromdichte von 0,05 A/dm<sup>2</sup> wurde bei ansteigender Stromdichte bis zum maximal möglichen Wert von 1,0 A/dm<sup>2</sup> elektrolysiert. Nach einer Strommenge von 7,20 mF liegt bei schlechtem Streuvermögen eine matte, graue Beschichtung vor.

5 [0042] 2. Konditionierungsschritt: Nach Austausch der Kathode wurde bei 1,0 bis 1,2 A/dm<sup>2</sup> weiter konditioniert. Nach einer Strommenge von 7,24 mF erhält man bei nur wenig verbessertem Streuvermögen eine deutlich aufgehellte, teilweise schwach glänzende Schicht.

[0043] 3. Konditionierungsschritt: Wiederum nach Erneuerung der Kathode  
10 wurde jetzt bei deutlicher Erhöhung der zulässigen maximalen Stromdichte von 1,23 über 1,5 bis zu 2,0 A/dm<sup>2</sup> eine gleichmäßige, glänzende Beschichtung bei deutlich verbesserter Streuung erhalten. Die verwendete Strommenge war 4,96 mF.

[0044] 4. Konditionierungsschritt: Unter Erreichen der Endkondition wird  
15 eine glänzende Beschichtung unter Anwendung einer Stromdichte von 3,0 A/dm<sup>2</sup> bei unveränderter Streufähigkeit gegenüber Schritt 3 erhalten. Die Strommenge ist 3,73 mF.

[0045] Der Elektrolyt ist erst nach diesem Verfahren konditioniert und einsatzfähig.

27. Sep. 2003

## Patentansprüche

1. Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungen enthaltend mindestens eine aluminiumorganische Komplexverbindung der Formel  $MAIR_4$  oder Mischungen davon und eine Magnesiumalkylverbindung, wobei M Na, K, Rb oder Cs bedeutet und R eine  $C_1$  bis  $C_{10}$  Alkylgruppe, vorzugsweise  $C_1$  bis  $C_4$  Alkygruppe bedeutet.
2. Elektrolyt nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass er zusätzlich Aluminiumtrialkyl enthält.
3. Elektrolyt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er  $AlR_3$ ,  $M^1AlR_4$ ,  $M^2AlR_4$  und  $Mg(R^1)_x(R^2)_y$  enthält, wobei  $M^1$  und  $M^2$  ungleich sind und Na, K, Rb oder Cs bedeuten, R eine  $C_1$  bis  $C_{10}$  Alkylgruppe, vorzugsweise  $C_1$  bis  $C_4$  Alkygruppe bedeutet,  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander eine  $C_1$  bis  $C_{20}$ , vorzugsweise eine  $C_2$  bis  $C_{10}$  Alkylgruppe bedeuten und  $x = 0$  bis 2 ist und  $y = 0$  bis 2 ist und  $x + y = 2$  ist.
4. Elektrolyt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Magnesiumalkylverbindung in einer Menge von 0,01 bis 10 mol% vorzugsweise 0,1 bis 1 mol%, bezogen auf den Aluminiumkomplex, enthalten ist.
5. Elektrolyt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Magnesiumalkylverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe  $MgButyl_{1,5}Octyl_{0,5}$ ,  $MgButyl_{1,0}Ethyl_{1,0}$ ,  $Mgsec-Bu_{1,0}n-Butyl_{1,0}$  oder Gemische derselben.
6. Elektrolyt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass er ein organisches Lösungsmittel enthält.
7. Elektrolyt nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel ein aromatisches Lösungsmittel ist.

8. Elektrolyt nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Lösungsmittel Benzol, Toluol oder Xylol oder ein Gemisch derselben ist.

9. Verfahren zur Herstellung des Elektrolyten nach den Ansprüchen 1 bis 8, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

5       - Vorlegen einer aluminiumorganischen Komplexverbindung der Formel  $MAIR_4$  oder eines Gemisches derselben gegebenenfalls in Kombination mit Aluminiumtrialky,

          - Zugabe einer Magnesiumalkylverbindung,

          wobei M Na, K, Rb oder Cs bedeutet und R eine  $C_1$  bis  $C_{10}$  Alkylgruppe, vorzugsweise  $C_1$  bis  $C_4$  Alkygruppe bedeutet.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die aluminiumorganische Komplexverbindung ein Gemisch aus  $M^1AIR_4$  und  $M^2AIR_4$  ist, wobei  $M^1$  und  $M^2$  ungleich sind, Na, K, Rb oder Cs bedeuten und R eine  $C_1$  bis  $C_{10}$  Alkylgruppe, vorzugsweise eine  $C_1$  bis  $C_4$  Alkygruppe bedeutet.

15 11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Magnesiumalkylverbindung  $Mg(R^1)_x(R^2)_y$  ist, wobei  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander eine  $C_1$  bis  $C_{20}$ , vorzugsweise eine  $C_2$  bis  $C_{10}$  Alkylgruppe bedeuten und  $x = 0$  bis 2 ist und  $y = 0$  bis 2 ist und  $x + y = 2$  ist.

20 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Magnesiumalkylverbindung in einem Kohlenwasserstoff gelöst zugegeben wird.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Aluminiumalkylkomplex in aromatischen Kohlenwasserstoff gelöst vorgelegt wird.

25 14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenwasserstoff ein gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoff ist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenwasserstoff ausgewählt ist aus der Gruppe i-Pentan, n-Pentan, Hexan, n-Hexan, Heptan, n-Heptan, Toluol, Xylol.
16. Elektrolyt zur Herstellung von Schichten aus Aluminium-Magnesium-Legierungen auf elektrisch leitenden Werkstoffen oder elektrisch leitenden Schichten herstellbar nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 9 bis 15.
17. Verfahren zur Beschichtung von elektrisch leitenden Materialien oder Schichten mit Aluminium-Magnesium-Legierungen mit dem Elektrolyten gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, wobei während der Beschichtung die Magnesiumalkylverbindung zudosiert wird.
18. Verwendung des Elektrolyten nach den Ansprüchen 1 bis 8 und 16 zur Herstellung von Schichten aus Aluminium-Magnesium-Legierungen auf elektrisch leitenden Werkstoffen oder Schichten.
19. Elektrolysekit zur galvanischen Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungen auf elektrisch leitenden Werkstoffen oder Schichten enthaltend
- (a) die aluminiumorganischen Komplexverbindungen bzw. Aluminiumalkylverbindungen der Ansprüche 1 bis 3
- (b) eine Magnesiumalkylverbindung gemäß den Ansprüchen 1,3,5.
20. Elektrolysekit nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen (a) und (b) in einem organischen Lösungsmittel vorliegen.



### Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungen enthaltend mindestens eine aluminiumorganische Komplexverbindung der Formel  $MAIR_4$  oder Mischungen davon und eine  
5 Magnesiumalkylverbindung, wobei M Na, K, Rb oder Cs bedeutet und R eine  $C_1$  bis  $C_{10}$  Alkylgruppe, vorzugsweise  $C_1$  bis  $C_4$  Alkygruppe bedeutet. Weitere Gegenstände der Erfindung sind ein Herstellungsverfahren des Elektrolyten, ein Beschichtungsverfahren, die Verwendung des Elektrolyten sowie ein Elektrolyse-Kit.